

# Interpretação Microscópica da Entropia

Termodinâmica Química  
Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

## 1 O que é Entropia

Em Química Geral se aprende que há uma conexão da entropia com o mundo microscópico. Essa relação é frequentemente escrita pela equação:

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

onde  $k = 1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  é a chamada constante de Boltzmann e  $W$  é a multiplicidade de graus de liberdade microscópicos, daqui para a frente denotada por  $\Omega$ . Ou seja, quanto maior for o número de graus de liberdade (número de estados) microscópicos que um sistema tiver, dada uma determinada energia interna  $U$  constante, maior é a sua entropia. Essa relação é fácil de se analisar microscopicamente. Considere as moléculas de acetona (Fig (1)a, de fórmula molecular  $C_3H_6O$ ) e n-propanol (Fig (1)b, de fórmula molecular  $C_3H_8O$ ):

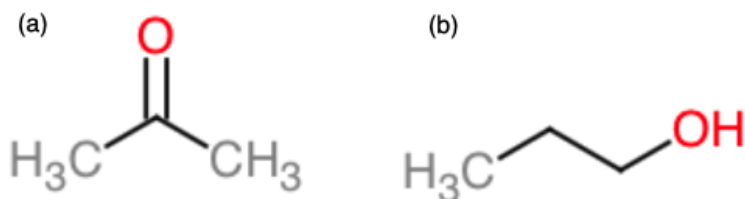


Figura 1: Moléculas de acetona (a) e n-propanol (b). Podemos saber qual molécula tem maior entropia pela quantidade de átomos e pela disponibilidade de novos confôrmeros a partir da rotação de uma torção molecular. O n-propanol tem entropia maior que a acetona.

Duas quantidades oriundas da estrutura interna de uma molécula nos dão indicadores fortes a respeito da entropia dessas moléculas. O primeiro dele é o número de graus de liberdade vibracionais. Sabemos que se uma molécula tem  $N$  átomos, ela tem:

$$\begin{aligned} n_{vib} &= 3N - 6 \quad \text{ou} \\ n_{vib} &= 3N - 5 \quad \text{se linear.} \end{aligned} \quad (2)$$

A acetona tem 10 átomos enquanto o n-propanol tem 12. De acordo com a Eq. (2), lembrando que nenhuma das moléculas é linear, a acetona possui 24 graus de liberdade, enquanto o propanol tem 30. Se considerarmos somente a contribuição das vibrações moleculares, o propanol teria entropia maior que a acetona de acordo com a Eq. (1). Essa análise não leva em consideração a existência de conformações, entretanto. Considere os ângulos de torção dentro de uma molécula (torções podem ser avaliadas por diagramas de Newman). Para simplificar a análise, desconsideraremos rotações de grupos metila e impedimentos estéreos entre hidrogênios adjacentes. A molécula de acetona tem somente uma conformação, enquanto o n-propanol possui três (uma anti e duas *gauche*). O

número total de microestados disponíveis para cada molécula é, respectivamente  $\Omega_{\text{acetona}} = 1 \cdot 24$  e  $\Omega_{\text{n-propanol}} = 3 \cdot 30$ : moléculas saturadas tendem a ter entropia maior que moléculas insaturadas. Análise semelhante pode ser feita ao se comparar moléculas cíclicas e de cadeia aberta. Considere as duas formas da glicose na Fig. (2): A forma cíclica, à esquerda, é chamada de glucopiranosose

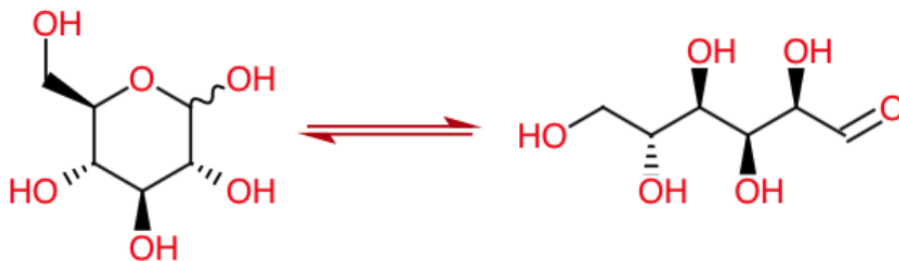


Figura 2: Duas formas da molécula de glicose que existem em equilíbrio, um hemiacetal cíclico e um aldeído acíclico.

e tem menos graus de liberdade torcionais. A cadeia fechada limita as conformações do anel a duas conformações cadeira e duas conformações barco torcido. A rotação ao redor da ligação do único carbono fora do ciclo gera três possibilidades diferentes de posicionamento do anel, assim  $\Omega_{\text{fechada}} = 4 \cdot 3 = 12$ ). A forma acíclica, com o aldeído na extremidade, tem maior flexibilidade e grau de liberdade conformacional muito maior: as torções entre os carbonos 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 e 5-6 dão acesso a três conformações cada (Fig. (3)). O número total de conformações da glicose de cadeia aberta pode ser estimada por  $\Omega_{\text{aberta}} = 3^5 = 243$ , se ignorarmos as torções relativas aos átomos de hidrogênio. Daqui podemos constatar que moléculas acíclicas têm entropia maior.

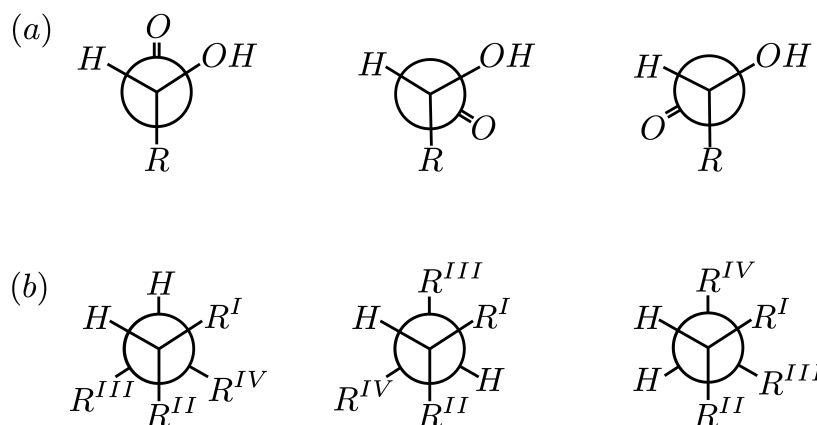


Figura 3: Podemos usar projeções de Newman para determinar quantas conformações a mudança no ângulo de torção pode gerar. Podemos representar a glicose genericamente pelos casos abaixo, deixando a estereoquímica em segundo plano. Em (a) temos as três conformações originadas de rotações sucessivas de  $120^\circ$  do carbono 1 (aldeído) com respeito ao carbono 2. Em (b), temos três conformações formadas por rotações sucessivas de  $120^\circ$  ao redor do eixo das ligações 2-3, 3-4, 4-5 e 5-6. A natureza de  $R^j$  não importa neste tipo de problema assim como também a possibilidade de estados não-degenerados pois estamos assumindo que há energia suficiente para que todos os estados sejam igualmente acessíveis.

## 1.1 Justificativa para $S = k \ln \Omega$ .

A equação de Boltzmann (Eq. (1), que a partir de agora usaremos  $W = \Omega$ ) é a peça central que conecta as interpretações macroscópica e microscópica da Termodinâmica. O que nós ainda não temos é uma conexão entre a tendência de aumento da entropia e a multiplicidade de estados. Segundo o **Postulado II** e a **Segunda Lei**, a entropia é máxima em estados de equilíbrio de sistemas isolados, implicando na maximização de  $\Omega$  também.  $\ln \Omega$  é uma função monotonicamente crescente de  $\Omega$ ,  $\Omega > 0$ , mas não é única:  $\Omega^2$  e  $15\Omega^3 + 25$  também são. O caráter único de  $S = k \ln \Omega$  deriva das leis da probabilidade.

Considere  $N$  lançamentos de um dado de  $t$  lados. A multiplicidade de resultados é dada por:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_t!} \quad (3)$$

Fatoriais podem ser tratados com a fórmula de Stirling, um tratamento numérico assintótico para números grandes bastante usado em Termodinâmica:

$$x! \approx \left(\frac{x}{e}\right)^x,$$

onde  $e$  é o número de Euler ou constante de Napier,  $e \approx 2.7182818284$ . Assim, a Eq. (3) toma a seguinte forma:

$$\Omega = \frac{(N/e)^N}{(n_1/e)^{n_1}(n_2/e)^{n_2}\dots(n_t/e)^{n_t}}. \quad (4)$$

Como  $N = \sum_j^t n_j$ , a Eq (4) pode ser simplificada para:

$$\Omega = \frac{N^N}{n_1^{n_1}n_2^{n_2}\dots n_t^{n_t}}. \quad (5)$$

Usando a definição de probabilidade,  $P_i = n_i/N$ , temos que:

$$\Omega = \frac{1}{P_1^{n_1}P_2^{n_2}\dots P_t^{n_t}}. \quad (6)$$

Tomando o logaritmo em ambos os lados e dividindo por  $N$ :

$$\frac{1}{N} \ln \Omega = - \sum_{j=1}^t \frac{n_j}{N} \ln P_j = - \sum_{j=1}^t P_j \ln P_j. \quad (7)$$

Se  $S_N$  for definida como a entropia para  $N$  jogadas, isto é,  $S \ln \Omega$ , a entropia por lance é  $S = S_N/N$  e chegamos a conclusão que:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \frac{S_N}{Nk} = - \sum_{j=1}^t P_j \ln P_j, \\ S &= -k \sum_{j=1}^t P_j \ln P_j. \end{aligned} \quad (8)$$

Observe que a natureza logarítmica está de acordo com o **Postulado III**. Se um sistema termodinâmico é formado por dois subsistemas  $A$  e  $B$ , então a sua multiplicidade total é  $\Omega = \Omega_A \Omega_B$ . Como  $S = k \ln \Omega$ , então, pela propriedade dos logaritmos  $S = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B$ .

## 2 O princípio da entropia máxima e as distribuições de probabilidade.

Uma das tarefas mais importantes da termodinâmica é encontrar a distribuição de probabilidade associada com a entropia máxima em um sistema. Estamos interessados em encontrar uma distribuição que torne a entropia  $S = -k \sum_j P_j \ln P_j$  máxima sabendo que a soma de todas as probabilidades deve ser 1:

$$\sum_j P_j = 1 \implies \quad (9)$$

$$\sum_j dP_j = 0 \quad (10)$$

Note que esta é a única restrição, não há nenhum viés que implique em um peso maior para um estado em detrimento de outro. Esse problema pode ser resolvido pela técnica dos **Multiplicadores de Lagrange**.

**Multiplicadores de Lagrange:** Para encontrar a extremidade de  $f(x_1, \dots, x_t)$  sujeito às restrições  $g(x_1, \dots, x_t) = c$ , temos que calcular:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) - \alpha \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) &= 0 \\ &\vdots \\ \left( \frac{\partial f}{\partial x_t} \right) - \alpha \left( \frac{\partial g}{\partial x_t} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

O fator multiplicativo  $\lambda$  é eliminado por meio da equação que define a restrição,  $g(x_1, \dots, x_t) = c$ .

Temos, ao todo,  $t$  derivadas; uma para cada estado de probabilidade  $P_j$ :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{P_{i \neq j}} - \alpha \left( \frac{\partial}{\partial P_j} \sum_j P_j \right)_{P_{i \neq j}} = 0,$$

que é simplificada para:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P_j} \right)_{P_{i \neq j}} - \alpha = 0. \quad (12)$$

Ao se substituir a Eq. (8) na Eq. (12), obtemos  $t$  equações da forma:

$$-1 - \ln P_j - \alpha = 0 \implies P_j = e^{(-1-\alpha)}. \quad (13)$$

De acordo com a Eq. (9) e a Eq. (13):

$$\sum_j^t P_j = \sum_j^t e^{(-1-\alpha)} = 1. \quad (14)$$

Dividindo o resultado da Eq. (13) pela Eq. (14):

$$\frac{P_j}{\sum_j^t P_j} = \frac{e^{(-1-\alpha)}}{\sum_j^t e^{(-1-\alpha)}} = \frac{e^{(-1-\alpha)}}{t \cdot e^{(-1-\alpha)}} = \frac{1}{t} \quad (15)$$

O resultado da Eq. (15) é simples: se não há nenhuma restrição a ocupação de microestados diferentes, a distribuição de probabilidade é uniforme, isto é, os microestados tem a mesma probabilidade de ocupação.

## 2.1 As propriedades do cristal de Einstein

Um exemplo desse problema é o modelo do cristal de Einstein com energia total constante. O modelo consiste de  $N$  átomos de massa  $m$  presos a suas posições no retículo cristalino por um potencial harmônico:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m\omega_0^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{eq}})^2 \quad (16)$$

em que cada átomo pode mover ao redor da posição de equilíbrio ( $\mathbf{r}_{\text{eq}}$ ) nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  com frequência natural  $\omega_0$ . Como os átomos oscilam em três dimensões,  $N$  átomos correspondem a  $3N$  osciladores. Sem demonstração, os níveis de energia de cada oscilador são descritos por:

$$E_n = \hbar\omega_0\left(\frac{1}{2} + n\right), \quad (17)$$

onde  $n$  é o número quântico vibracional ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Como o sistema energia constante, estamos preocupado apenas em distribuir a energia entre os diversos osciladores. Observe que eles apenas trocam energia em pacotes de  $\hbar\omega_0$ . Para calcular a multiplicidade de estados (logo a entropia), precisamos imaginar como distribuir  $q$  quanta indistinguíveis em  $3N$  osciladores distinguíveis. Podemos visualizar esse problema como a quantidade de arranjos possíveis de  $q$  bolinhas de gude e  $3N - 1$  palitos de fósforo (Fig. (4)).

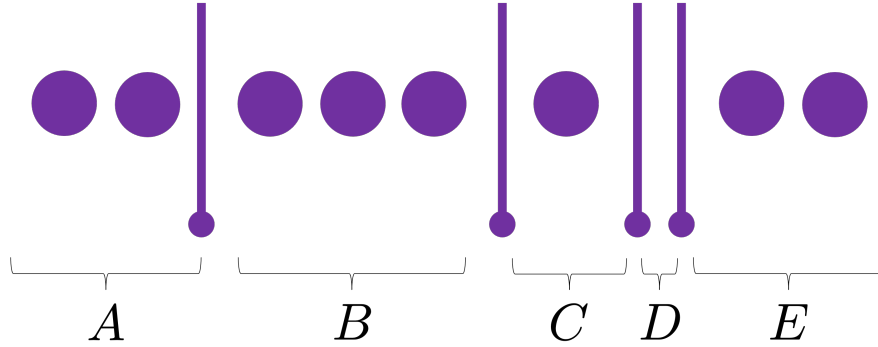


Figura 4: O arranjo imaginário de bolinhas de gude e palitos de fósforo nos permite enxergar como distribuir quanta de energia entre os osciladores do sistema. Os osciladores são definidos pelas “caixas” definidas pelo espaço entre dois palitos ou um palito e o início ou fim da sequência. No caso desta figura, quatro palitos definem cinco caixas. Cada bolinha representa um quanta.

Assim, a multiplicidade de estados é dada por:

$$\Omega = \frac{(3N - 1 + q)!}{(3N - 1)!q!} \approx \frac{(3N + q)!}{(3N)!q!}, \quad (18)$$

onde essa aproximação é válida por se tratar de uma razão entre números grandes. Podemos calcular a entropia usando a  $\ln M! \approx M \ln M - M$ ,  $M \gg 1$ :

$$S = k[(3N + q) \ln(3N + q) - 3N \ln(3N) - q \ln q]. \quad (19)$$

Essa é a **equação fundamental do sistema**. Note que  $q$  carrega a informação relacionada à energia interna do sistema. A energia do cristal de Einstein é encontrada lembrando que todos os osciladores têm uma energia de ponto zero igual a  $\hbar\omega_0/2$  (Eq. (17)):

$$U = \hbar\omega_0 \left( \frac{3N}{2} + q \right) \quad (20)$$

Para encontrar uma expressão para a energia que seja independente de  $q$ , calculamos  $1/T$ :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial q} \frac{dq}{dU} = \frac{k}{\hbar\omega_0} \ln \left( 1 + \frac{3N}{q} \right) \quad (21)$$

Isolando  $q$  na Eq. (21) e substituindo na Eq. (20), temos que a energia do cristal de Einstein é:

$$U = \frac{3N}{2} \hbar\omega_0 + \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \quad (22)$$

## 2.2 O princípio da entropia máxima prevê distribuições exponenciais na presença de restrições.

No caso anterior não havia restrições além da necessidade que a soma de todas as probabilidades seja 1. Em algumas situações, entretanto, podem haver viéses que impliquem em distribuições não-uniformes de probabilidade. Por exemplo, um dado de  $t$  lados gerar pontuações distintas do valor da face voltada para cima. Nesse exemplo, se a face  $i$  terminar voltada para cima, o jogador computa um *score*  $\varepsilon_i$ . A pontuação em uma sequência de  $N$  lances é, então:

$$\text{total} = \sum_{i=1}^t n_i \varepsilon_i, \quad (23)$$

onde  $n_i$  é o número de vezes que a face  $i$  foi observada e  $\sum_i^t n_i = N$ . A média dos pontos é:

$$\langle E \rangle = \frac{\text{total}}{N} = \sum_i P_i \varepsilon_i, \quad (24)$$

onde  $P_i$  é a probabilidade de ocupação de um microestado e  $\varepsilon_i$  a sua pontuação. Sistemas físicos muitas vezes são semelhantes. Sabemos da Mecânica Quântica que a energia é quantizada e não é uma aproximação exagerada dizer que em um sistema de partículas, a energia média  $E$  é igual a média ponderada das energias do sistema, dada pela Eq. (24).

Queremos saber qual é a distribuição esperada de resultados consistente com o valor médio e que ela maximize a entropia sujeita a duas condições: a soma das probabilidades deve ser 1, e o valor médio concorda com o valor observado  $E$ .

$$g(\{P_i\}) = \sum_i P_i = 1 \quad \text{e} \quad (25)$$

$$h(\{P_i\}) = \sum_i P_i \varepsilon_i = E. \quad (26)$$

Pelo método dos multiplicadores de Lagrange, diferenciamos a Eq. (8) e submetemos as restrições (25) e (26):

$$\frac{\partial S}{\partial P_i} - \alpha \frac{\partial g}{\partial P_i} - \beta \frac{\partial h}{\partial P_i} = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots \quad (27)$$

Essas derivadas resultam em:

$$-1 - \ln P_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

Os valores de  $P_i$  encontrados pela Eq. (28) maximizam a entropia:

$$P_i = e^{-1-\alpha-\beta\varepsilon_i}. \quad (29)$$

Dividindo os dois lados da Eq. (29) pela Eq. (25):

$$P_i = \frac{P_i}{\sum_i P_i} = \frac{e^{-1-\alpha-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i P_i} = \frac{e^{-1-\alpha-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-1-\alpha-\beta\varepsilon_i}} \implies$$

$$P_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}. \quad (30)$$

Chamamos  $e^{-\beta\varepsilon_i}$  de *peso de Boltzmann* e definimos o denominador da Eq. (30) como a *função de partição*,  $Q$ :

$$Q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}, \quad (31)$$

onde  $\beta$  é o multiplicador de Lagrange e é igual a  $(1/kT)$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Nós chamamos a distribuição de probabilidade definida pela Eq. (30) como **lei de distribuição de Boltzmann**.